



TITLE:

NiCl₂およびCoCl₂グラファイト
層間化合物の磁気相転移(インター
カレーションの機構と物性(第1回
)、科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

鈴木, 正継; 池田, 宏信

CITATION:

鈴木, 正継 ...[et al]. NiCl₂およびCoCl₂グラファイト層間化合物の磁気相転移(インター
カレーションの機構と物性(第1回), 科研費研究会報告). 物性研究 1981, 37(3): 67-70

ISSUE DATE:

1981-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/90411>

RIGHT:

NiCl₂ および CoCl₂ グラファイト層間化合物の磁気相転移

お茶の水大・理 鈴木正継・池田宏信

最近、2次元XYスピン系の相転移の研究が盛んになってきた。この相転移の主な特徴は、相転移点以下でも普通の意味での長距離秩序が存在しないにもかかわらず、帯磁率が発散することである。相転移のメカニズムについての Kosterlitz - Thouless¹⁾ の理論が出てから、一挙に問題が具体化し、理論・実験ともに色々な角度から多くの研究が行われている。²⁾ しかしスピン系においては、XY相転移を示す直接的な実験的証拠はまだ見出されていない。

このような背景のもとで、グラファイト層間に磁性物質 MCl₂ (M = Ni, Co) をインタカレートすることにより理想的な2次元XY型強磁性体をつくらうとする試みがにわかに活発化してきた。^{3,4)} MCl₂ においては、M-スピンはC面内にあり、面内は強磁性的に強く結合しているが、一方向向は反強磁性的に弱く結合している (NiCl₂ (T_N = 52 K), CoCl₂ (T_N = 24.9 K))。図1にMCl₂ をグラファイト層間にインタカレートしてできた第2ステージの MCl₂-グラファイト層間化合物 (graphite intercalation compound; GIC) の結晶構造を示す。MCl₂ の層と層の間にグラファイト層が2枚あるため MCl₂ 層間の距離が 12~13 Å にも広がり、面間の相互作用は非常に弱まる。それ故 MCl₂-GIC は K₂CuF₄ と同様に2次元XY型強磁性体を実現する系として期待される。2次元XY型強磁性体といっても理想的なものは現実にはない。現実の系には擾動として ①面間の相互作用 (3次元的な ordering を引き起こす原因となる)、②面内のスピン対称性を低めようとする結晶場 (symmetry breaking field) が含まれている。MCl₂-GIC の場合、MCl₂ 層はグラファイト層から6回対称 (p = 6) の弱い symmetry breaking field の影響を受けている。最近 Joséら⁵⁾ は symmetry breaking field の対称性 p が p ≥ 6 の条件を満たすとき、2つの相転移点 T_{c1} と T_{c2} (T_{c1} < T_{c2}) が存在し、低温相 (T < T_{c1}) では p-回対称の強磁性が、中間相 (T_{c1} < T < T_{c2}) では2次元XY相が現われることを理論的に予告している。それ故 p = 6 の MCl₂-GIC は2次元XYスピン系の相転移を研究する上で格好の対象ということができよう。

我々は NiCl₂-及び CoCl₂-GIC の磁気相転移点近傍での磁気的性質を、(i) 交流帯磁率 (H = 0, H // a, H // c), (ii) 交流比熱, (iii) 磁化 M(T, H) (H // a),⁶⁾ (iv) 中性子散乱等を手段として詳しく調べている。ここでは主として (i) 及び (ii) についての実験結果を示す。NiCl₂-GIC の場合 T_{c1} ≃ 17.3 K, T_{c2} = 19.4 K, CoCl₂-GIC の場合, T_{c1} = 8.1 K, T_{c2} ≃ 9.1 K, として実験結果が整理される可能性があるが、詳しくは (iv) の実験を待たねばならない。

実験に使われた試料 (NiCl₂-GIC (HOPG), NiCl₂-GIC (単結晶), CoCl₂-GIC (HOPG)) はいずれも第2ステージである。これは中性子散乱 (C*-scan, T = 300 K) の実験から確かめられた。

図2に $H=0$ の下での $\text{NiCl}_2\text{-GIC}$ (単結晶) の比熱の温度依存性を示す。16.40~19.70 Kの温度領域において broad な異常が認められる。図3に $H=0$ の下での $\text{NiCl}_2\text{-GIC}$ (HOPG) の交流帯磁率 $\chi^{\text{aa}} = \lim_{h^a \rightarrow 0} (\partial M^a / \partial h^a)$ の温度依存性を示す。 $T_{c2} = 19.40$ Kにおいてかなり broad なピークをとる。 NiCl_2 -面内において、スピンは島状のクラスター (100 Å 程度の大きさ) を形成している。 $T \simeq T_{c2}$ でも相肉距離 a は発散せず有限のまま残る ($a \leq 100$ Å)。そのため3次元的な ordering はこの温度領域では起こらない。図4に $H=0$ の下での $\text{CoCl}_2\text{-GIC}$ (HOPG) の比熱の温度依存性を示す。 $T_{c2} \simeq 9.1$ Kにおいてかなり broad なピークをとる。図5に $H=0$ の下での $\text{CoCl}_2\text{-GIC}$ (HOPG) の交流帯磁率 χ^{aa} の温度依存性を示す。 $T_{c1} = 8.1$ Kにおいてかなり broad なピークを、また $T_{c2} \simeq 9.1$ Kにおいて kink をとる。

以下、話を $\text{NiCl}_2\text{-GIC}$ (HOPG) の場合に限る。図6,7は $H \parallel a$ の下で、温度をパラメータにして得られた χ^{aa} の磁場依存性である。図6,7の特徴を挙げると次の通りである。(i) χ^{aa} は外部磁場 H に対して非常に敏感である ($H \simeq 60$ Oe で $\chi^{\text{aa}} \rightarrow 0$)。 (ii) $\chi^{\text{aa}} (H=0)$ は $T_{c2} = 19.40$ Kにおいてピークをとる。(iii) 低温において $H \simeq 0$ の近傍に現われていた小さなピークが T の増加とともに $H \rightarrow 0$ とシフトし、 $T_{c1} \simeq 17.30$ K 近傍でゼロになる。このことは自発磁化 M が $T < T_{c1}$ で存在することを示唆している。(iv) $T_{c1} \leq T \leq T_{c2} = 19.40$ K では χ^{aa} は非常に複雑な磁場依存性をとる。(v) $T > T_{c2}$ では $H \simeq 10$ Oe でまだ小さなピークが残っているが、 χ^{aa} は大体において H の増加とともに単調に減少する。(ii)及び(iii)の特徴は $T_{c1} < T < T_{c2}$ において $H=0$ でかつ $\chi = \infty$ であるような 2D XY 相の存在を示唆しているものと考えられる。

$\text{NiCl}_2\text{-GIC}$ 及び $\text{CoCl}_2\text{-GIC}$ の磁気相転移に関する研究は始ったばかりである。面内のスピン構造を調べるためには $\text{NiCl}_2\text{-GIC}$ 及び $\text{CoCl}_2\text{-GIC}$ の単結晶試料についての実験が重要となってくる。現在、回折手段を含めた詳細な実験を計画している。

- 1) J.M. Kosterlitz and D.J. Thouless: J. Phys. C6 (1973) 1181.
- 2) S. Miyashita, H. Nishimori, A. Kuroda and M. Suzuki: Prog. Theor. Phys. 60 (1978) 1669.
- 3) Yu.S. Karimov and Yu.N. Novikov: JETP Lett. 19 (1974) 159.
- 4) M. Suzuki and H. Ikeda: J. Phys. C14 (1981) No.30.
- 5) J.V. José, L.P. Kadanoff, S. Kirkpatrick and D.R. Nelson: Phys. Rev. B16 (1977) 1217.
- 6) R. Nishitani, H. Suematsu, R. Yoshizaki, M. Suzuki and H. Ikeda: unpublished.

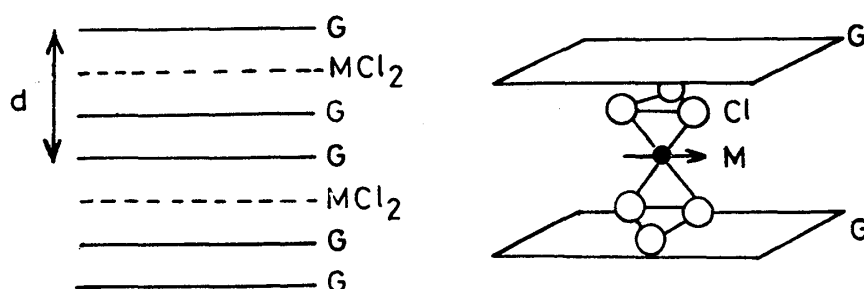


図1. 第2ステージ $\text{MCl}_2\text{-GIC}$ ($M = \text{Ni, Co}$) の結晶構造

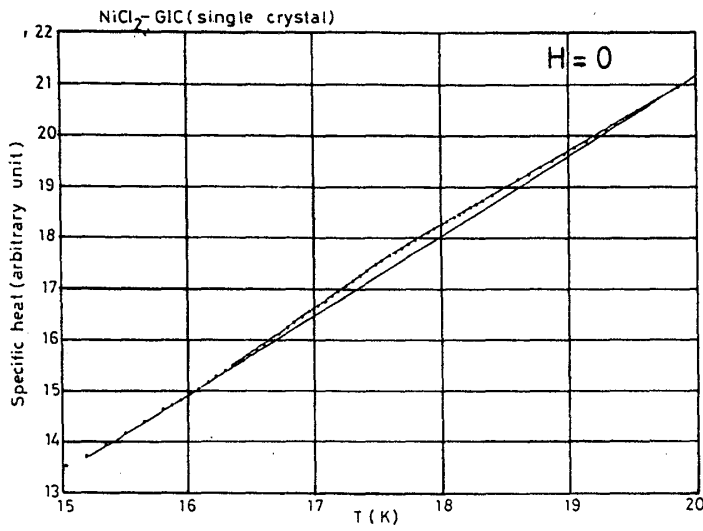


図2. $\text{NiCl}_2\text{-GIC}$ (単結晶) の比熱
の温度依存性

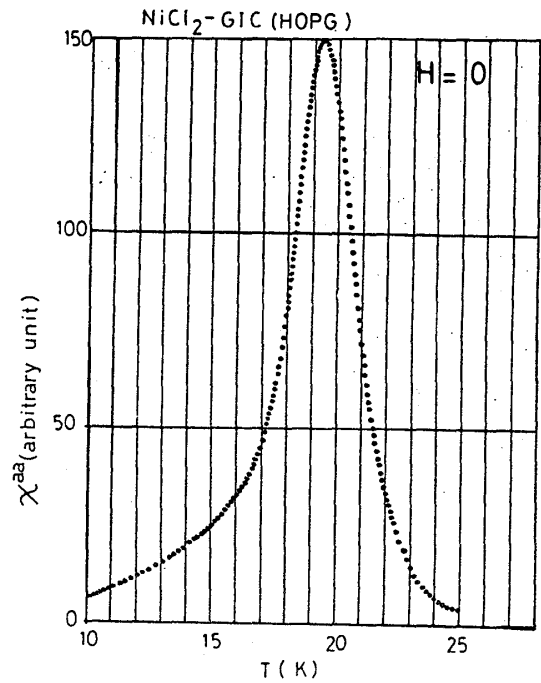


図3. $\text{NiCl}_2\text{-GIC}$ (HOPG) の交流
帯磁率 $\chi^{aa} (= \lim_{h \rightarrow 0} (\partial M^a / \partial h^a))$
の温度依存性

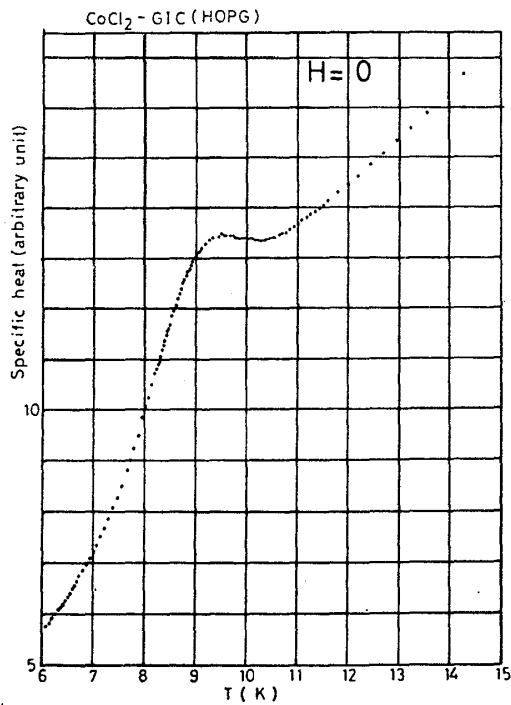


図4. $\text{CoCl}_2\text{-GIC}$ (HOPG) の
比熱の温度依存性

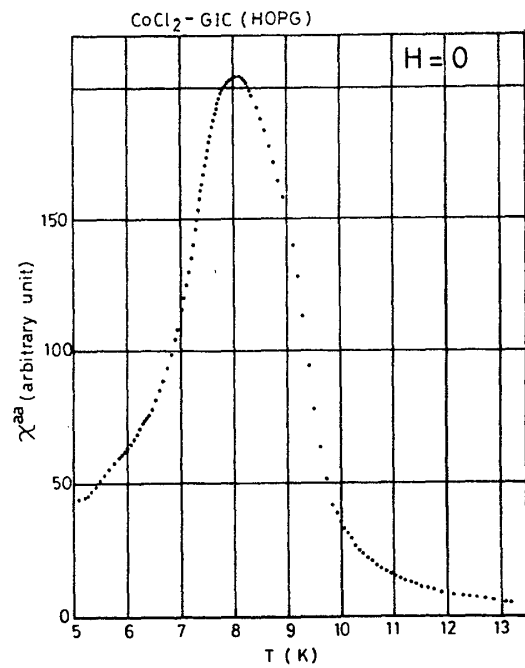


図5. $\text{CoCl}_2\text{-GIC}$ (HOPG) の
交流帯磁率 $\chi^{aa} (= \lim_{h \rightarrow 0} (\partial M^a / \partial h^a))$
の温度依存性

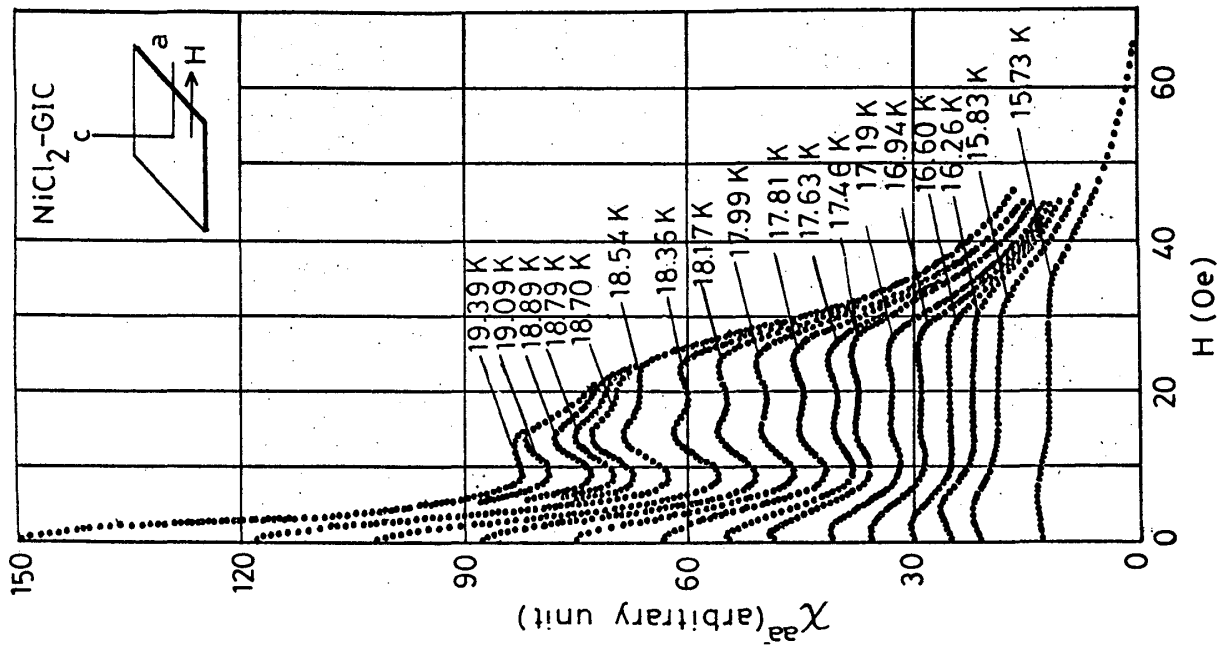


図6. $H//a$. χ^{aa} の磁場依存性. H は外部磁場の値そのままである. $T < 19.40 \text{ K}$.

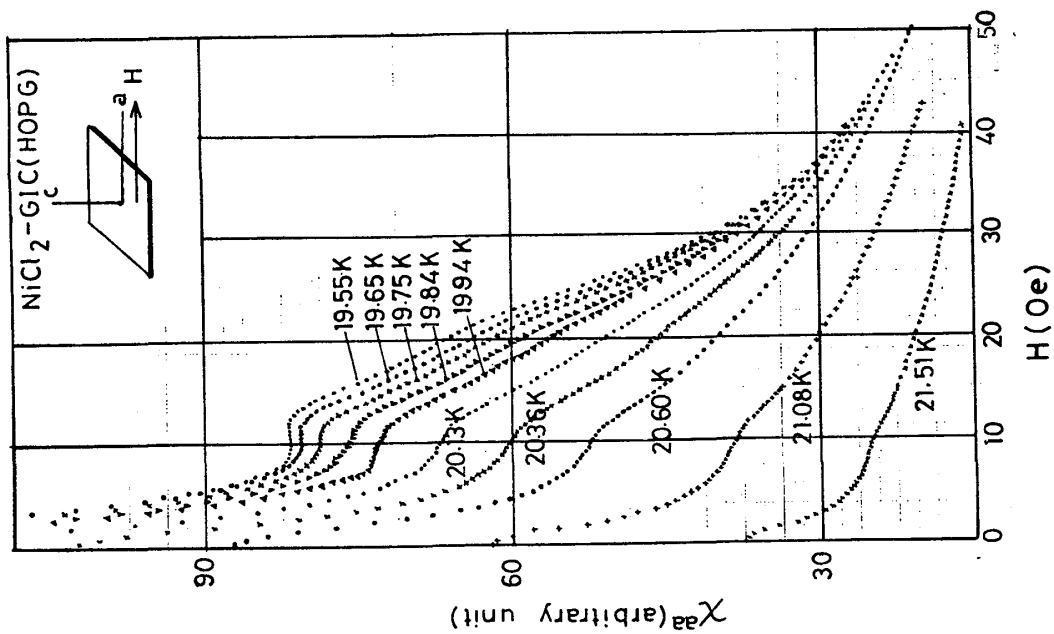


図7. $H//a$. χ^{aa} の磁場依存性. $T > 19.40 \text{ K}$.